

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-116149

(P2002-116149A)

(43)公開日 平成14年4月19日 (2002.4.19)

(51)Int.Cl'

G 01 N 21/64

識別記号

F I

G 01 N 21/64

テ-マ-ト (参考)

G 2 G 04 3

審査請求 未請求 請求項の数 1 O.L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願2000-309630(P2000-309630)

(22)出願日 平成12年10月10日 (2000.10.10)

(71)出願人 996020800  
 科学技術振興事業団  
 埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(72)発明者 川田 善正  
 静岡県浜松市城北9-5-1 静岡大学  
 工学部 機械工学科内

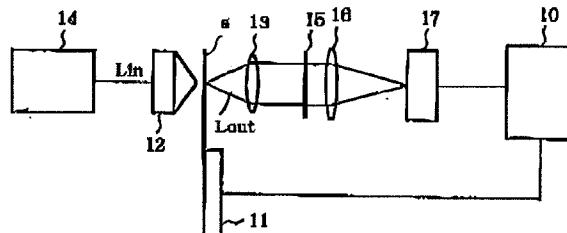
(74)代理人 100092392  
 弁理士 小倉 亘  
 Fターム(参考) 2G043 AA03 CA07 EA01 FA01 FA02  
 CA02 GB01 GB05 HA01 JA03  
 KA02 KA05 KA09 LA01 NA13

(54)【発明の名称】表面プラズモンを利用した顕微鏡システム

## (57)【要約】

【目的】表面プラズモンを局在化させる円錐プリズム12を使用することによって、空間分解能及び電場増強効果を両立させ、コントラストが高く鮮明な画像が得られる光学顕微鏡を提供する。

【構成】この顕微鏡システムは、三次元駆動する走査ステージに搭載された蛍光試料sを挟む位置関係で円錐プリズム12及び対物レンズ13が配置されている。円錐プリズム12は、表面プラズモンの励起角に対応する頂角をもち、円錐側面に金属薄膜が蒸着され、円錐頂点が前記蛍光試料を指向している。円錐底面に入射されるレーザ光L in(励起光)によって生じる表面プラズモンが円錐頂点に移動し、円錐頂点で増強された電場によって蛍光試料sが励起される。励起によって蛍光試料sから発した蛍光信号L outは、フィルタ15でレーザ光L inを除去した後、光検出器17に入射される。



(2)

特開2002-116149

1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】三次元駆動する走査ステージに搭載された蛍光試料を挟む位置関係で円錐プリズム及び対物レンズが配置され、前記円錐プリズムは、表面プラズモンの励起角に対応する頂角をもち、円錐側面に金属薄膜が蒸着され、円錐頂点が前記蛍光試料を指向しており、円錐底面に入射される励起光によって生じる表面プラズモンが円錐頂点に移動し、円錐頂点で増強された電場によって前記蛍光試料が励起されることを特徴とする表面プラズモンを利用した顕微鏡システム。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、表面プラズモンを利用して各種物体の表面現象を観察する顕微鏡システムに関する。

【0002】

【従来技術及び問題点】表面プラズモンは、金属表面に存在する電荷の疎密波で光と共に鳴させることによって励起される。金属の表面近傍（金属表面から波長程度の領域）にある物質の屈折率で表面プラズモンの共鳴条件が決定されることを活用すると、表面の吸収や屈折率を極めて高感度でセンシングできる。このようなことから、光励起による表面プラズモンは、液体、単分子薄膜、固体表面等の屈折率や吸収率を測定するバイオセンサー、臭いセンサーに応用されている。顕微鏡への応用も特開平6-265336号公報、特開平5-240787号公報等で報告されている。

【0003】光による表面プラズモンの励起には、Kretschmann配置やOtto配置等が採用されている。Kretschmann配置では、高屈折率のプリズム1に金属薄膜2を蒸着し、レーザ光3をプリズム1側から入射させる（図1）。レーザ光3の入射角が共鳴角 $\theta_r$ になると、反射光4の強度が著しく低下する表面プラズモン現象が生じる。この励起法では、金属薄膜2の表面に均一に表面プラズモンSPが励起され空間的に一様になるため空間分解能をもたず、光学顕微鏡に応用することが困難である。Otto配置では、最適な表面プラズモンを得るために厳密な距離制御を必要とすることから装置構成に難点がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】従来の表面プラズモンを利用した顕微鏡光学系では、表面プラズモンの伝播距離が長すぎると像が不鮮明化し空間分解能が悪化する。そのため、表面プラズモンの伝播距離を小さくすることが要求されるが、結果として表面プラズモンと光波との最適共鳴状態からのズレが生じることになる。

【0005】他方、直角プリズムに代えて円錐形状のプリズムを用いて表面プラズモンを励起させると、プリズム先端で非常に強い電場増強が得られる。円錐状プリズムによる電場増強は、本発明者の調査・研究過程で見出

された現象であるが、次のメカニズムによって生じるものと考えられる。円錐状プリズムとしては、側面に入射した光が表面プラズモンの励起角になるように円錐頂角 $\alpha$ が選定され、側面に一定膜厚の金属薄膜2が蒸着された円錐プリズム5（図2）が使用される。

【0006】平面波6を円錐底面に入射すると、金属薄膜2が蒸着されている円錐側面で表面プラズモンSPが励起される。表面プラズモンSPは、電荷の疎密波として同位相でプリズム側面を伝播し、円錐頂点（プリズム先端）に到達する。円錐頂点では、あらゆる方向から伝播してくる表面プラズモンSPが同位相で重ね合わされる。その結果、共鳴状態を乱すことなく表面プラズモンSPが円錐頂点に局在化し、円錐頂点で非常に強い電場増強が得られる。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、円錐頂点で局在化された表面プラズモンが高い空間分解能及び大きな電場増強効果を呈することに着目し、高いコントラストで鮮明な画像が得られる顕微鏡システムを提供することを目的とする。本発明の顕微鏡システムは、その目的を達成するため、三次元駆動する走査ステージに搭載された蛍光試料を挟む位置関係で円錐プリズム及び対物レンズが配置され、前記円錐プリズムは、表面プラズモンの励起角に対応する頂角をもち、円錐側面に金属薄膜が蒸着され、円錐頂点が前記蛍光試料を指向しており、円錐底面に入射される励起光によって生じる表面プラズモンが円錐頂点に移動し、円錐頂点で増強された電場によって前記蛍光試料が励起されることを特徴とする。

【0008】

【実施の形態】本発明に従った顕微鏡システムは、コンピュータ10からの制御信号に応じてX、Y、Zの3方向に移動可能な走査ステージ11に搭載した蛍光試料sを挟む位置関係で円錐プリズム12及び対物レンズ13を配置する（図3）。円錐プリズム12は、表面プラズモンの励起角に対応する円錐頂角 $\alpha$ をもち、A<sub>u</sub>、A<sub>g</sub>等の金属薄膜が円錐側面に蒸着されている。

【0009】円錐頂角 $\alpha$ は、円錐プリズム12の材質、屈折率、金属薄膜の材質、膜厚、屈折率、励起光（レーザ光L<sub>in</sub>）の波長等に応じ表面プラズモンの励起角との関係で定められる。具体的には、表面プラズモンの励起角 $\theta_r$ は円錐プリズム12の屈折率、金属薄膜の材質、膜厚、円錐プリズム周りの屈折率によって定まる値であり、円錐頂角 $\alpha$ は $180 - 2\theta_r$ で与えられる。

【0010】A<sub>u</sub>レーザ等の光源14からのレーザ光L<sub>in</sub>が円錐底面側から円錐プリズム12に入射されると、レーザ光L<sub>in</sub>で表面プラズモンが励起される。表面プラズモンは円錐プリズム12の円錐側面に沿って同位相で伝播し、円錐頂点で局在化した表面プラズモンとなり電場が増強される。円錐頂点で増強された電場によって蛍光試料sが励起され、蛍光信号L<sub>out</sub>が蛍光試料sから発

(3)

せられる。蛍光信号  $L_{out}$  は、対物レンズ 1 3 を透過し、フィルタ 1 5 でレーザ光  $L_{in}$  (励起光) を除去した後、集光レンズ 1 6 を経て光電子増倍管等の光検出器 1 7 に送られる。

【0011】そこで、走査ステージ 1 1 を X-Y 方向に走査しながら蛍光信号  $L_{out}$  を光検出器 1 7 で検出することにより、蛍光試料  $s$  の表面状態が観察される。この方式によるとき、円錐プリズム 1 2 の頂点で増強された電場によって蛍光試料  $s$  が励起されるので、通常の励起に比較して強い蛍光を発する。そのため、S/N 比が高く、光の利用効率も高くなる。

【0012】

【実施例】多層膜構造中を伝播する場合の表面プラズモンと電磁波の結合は、Maxwell 方程式を解くことにより求めることができる。多層膜中を伝播する光の挙動はすでに解析されており、その解析結果から金属膜の膜厚、励起波長等を最適化できる。シミュレーションには、プリズム（第 1 層）、金属薄膜（第 2 層）、試料（第 3 層）からなる 3 層モデルを用い、金属薄膜を最適化した。この多層構造中に種々の入射角で光を入射させると、ある入射角で金属薄膜表面に表面プラズモンが励起され、反射光強度が大きく減少する。このときの光の入射角が表面プラズモンの励起角  $\theta_{sp}$  として求められる。したがって、多層膜構造からの反射率を計算し、反射率一入射角曲線を求め、反射光強度が大きく且つ鋭い吸収ピークを示す条件を策定することにより、最適な多層膜構造の条件を決定することができる。

【0013】シミュレーション結果を基に、一般的な光学ガラス材料 B K-7 (屈折率 1.515) を用いて円錐形状のプリズムを設計した。表面プラズモンを励起するための金属材料としては  $A_g$  や  $A_u$  が使用されるが、 $A_g$  は早期に酸化劣化するため実用的な用途には適さない。そこで、安定な金属材料である  $A_u$  を薄膜材料として使用した。また、試料として蛍光材料を仮定し、励起波長をアルゴンレーザの 514.5 nm とした。波長 514.5 nm の光に対する  $A_u$  の屈折率は 0.6950 + 1.994i である。この条件下で、 $A_u$  薄膜の膜厚を変化させて反射率一入射角曲線を求め、膜厚の最適値及び表面プラズモンの励起角  $\theta_{sp}$  を策定した。その結果、 $A_u$  薄膜の膜厚は 50 nm、励起角  $\theta_{sp}$  は 43.8 度であった。そこで、円錐プリズム 1 2 の円錐頂角  $\alpha$  を 92.4 度に設定した。

【0014】設計した円錐プリズム 1 2 によって表面プラズモンが励起される様子を確認した実験結果を図 4 に示す。この実験では、 $A_r$  レーザからの光を直線偏光して、円錐プリズムに入射し、その反射光を観察した。偏光方向が水平方向の場合には図 4 (a)、上下方向の

特開 2002-116149

4

場合には図 4 (b) の反射光であった。円錐プリズムの側面に入射する光のうち  $p$  偏光成分によってのみ表面プラズモンが励起されることから、図 4 (a) では水平方向の反射光強度が小さく、図 4 (b) では上下方向の反射光強度が小さくなっている。これらの結果から、設計・試作した円錐プリズムによって表面プラズモンが励起されていることが確認される。

【0015】次いで、波長 514.5 nm、出力 30 mW の空冷  $A_r$  レーザを光源 1 4 に使用し、ローダミン B 分子を分散した PMMA 薄膜を蛍光試料  $s$  として使用した。蛍光試料  $s$  の一部に疵を付け、ピエゾ駆動及びモータ駆動の組合せにより微動及び粗動が可能な分解能 50 nm の走査ステージ 1 1 にセットした。倍率 40 倍、開口数 0.65 の対物レンズ 1 3 で試料  $s$  からの光を集めし、励起光を色ガラスフィルタ 1 5 でカットした後、光検出器 1 7 で検出した。図 5 の観察結果にみられるように、薄膜試料  $s$  に付けた疵による蛍光物質の不均一性が高コントラストとして検出された。この実験結果から、試作した表面プラズモン顕微鏡が高コントラストで蛍光試料を観察することに使用可能なことが確認された。

【0016】

【発明の効果】以上に説明したように、本発明の顕微鏡システムでは、円錐プリズムの円錐頂点で表面プラズモンが局在化し電場が増強されることを活用し、空間分解能及び電場増強効果を両立させることにより、コントラストが高く鮮明な画像が得られる。したがって、単分子薄膜の観察、生体試料の観察、高感度光リソグラフィ、光メモリ等、広範な分野で使用される顕微鏡システムとなる。また、円錐プリズムの先端に高い電場が発生することから、多光子吸収効果等の非線形効果を高効率で発生させることができるとなる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 金属薄膜の表面に均一に表面プラズモンが励起する従来のプリズム

【図 2】 円錐頂点に表面プラズモンが局在化して電場増強効果が得られる円錐プリズム

【図 3】 円錐プリズムを組み込んだ顕微鏡システム

【図 4】 水平方向 (a) 及び上下方向 (b) に偏光した光を円錐プリズムに入射したときに発生した反射光

【図 5】 蛍光試料薄膜の観察結果

【符号の説明】

2：金属薄膜 5, 12：円錐プリズム 6：平面波 13：対物レンズ

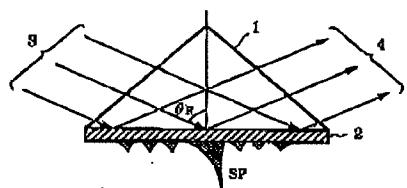
14：光源 15：フィルタ 17：光検出器

s：蛍光試料  $\alpha$ ：円錐頂角  $S P$ ：表面プラズモン  $L_{in}$ ：レーザ光  $L_{out}$ ：蛍光信号

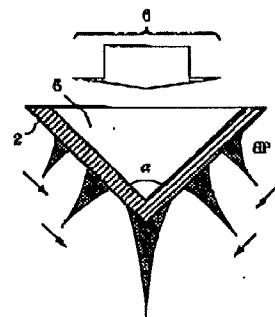
(4)

特開2002-116149

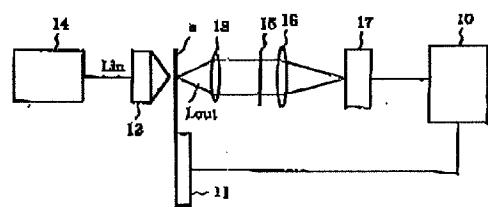
【図1】



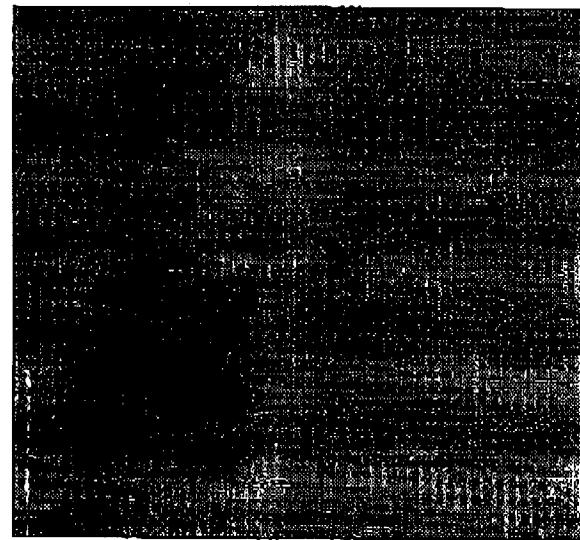
【図2】



【図3】



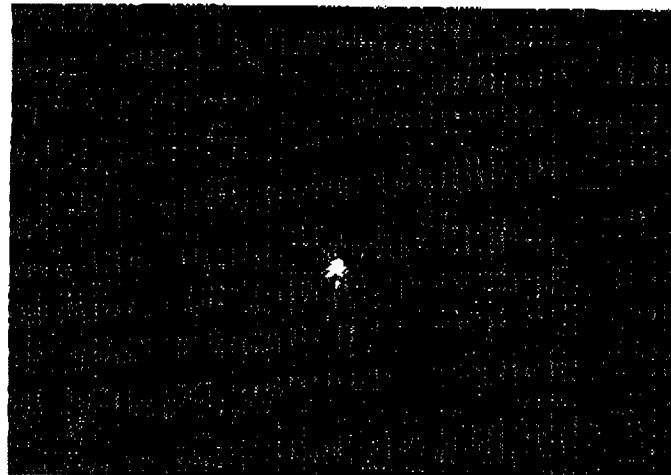
【図5】



(5)

特開2002-116149

【図4】



(a)



(b)